

公知例Ⅱ(1/2)

プロトン酸エトープン

DP-943 US

011-1192

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-35516

⑬ Int.Cl.

H 01 G 9/02

識別記号

3 3 1

庁内整理番号

7924-5E

⑭ 公開 平成3年(1991)2月15日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全18頁)

⑮ 発明の名称 固体電解コンデンサー及びその製造方法

⑯ 特 願 平1-170819

⑰ 出 願 平1(1989)6月30日

⑱ 発 明 者	江 副	実	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
⑱ 発 明 者	阿 部	正 男	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
⑱ 発 明 者	大 谷	彰	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
⑱ 発 明 者	樋 口	浩 之	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
⑲ 出 願 人	日東電工株式会社			大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
⑳ 代 理 人	弁理士 牧野 逸郎			

# 明 細 書

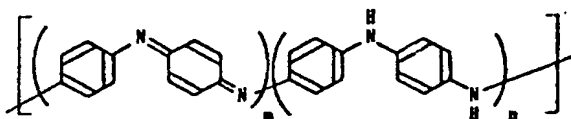
## 1. 発明の名称

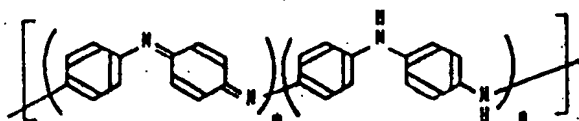
固体電解コンデンサー及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 皮膜形成金属上に形成された誘電体酸化皮膜と、この誘電体酸化皮膜上に固体電解質としてポリアニリンからなる導電性高分子の薄層が形成されていることを特徴とする固体電解コンデンサー。

(2) ポリアニリンからなる導電性高分子が一般式





(式中、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ繰返し単位中のキノンジイミン構造単位及びフェニレンジアミン構造単位のマール分率を示し、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $m + n = 1$ である。)

を主たる繰返し単位として有する重合体であつて、脱ドーブ状態において有機溶剤に可溶性であり、且つ、 $N$ -メチルピロリドン中、 $30^\circ\text{C}$ で測定した極限粘度 $[\eta]$ が $0.40\text{dl/g}$ 以上であると共に、 $457.9\text{nm}$ の波長の光で励起して得られるレーザー・ラマンスペクトルにおけるパラ置換ベンゼンの骨格振動のうち、 $1600\text{cm}^{-1}$ よりも高波数にあらわれる骨格延伸振動のラマン線の強度 $I_a$ と $1600\text{cm}^{-1}$ よりも低波数にあらわれる骨格延伸振動のラマン線強度 $I_b$ の比 $I_a/I_b$ が $1.0$ 以上である有機重合体を有機溶剤に溶解させ、得られた溶液を誘電

として用いる固体電解コンデンサーが種々提案されている。例えば、特開昭63-158829号公報には、表面に酸化アルミニウム誘電体を形成させたアルミニウム箔上にアルミニウムを真空蒸着し、これを陽極とし、ステンレスからなる陰極との間に支持電解質と共にピロールを含む水溶液を電解酸化して、陽極上に導電性ポリピロールの膜を生成させて、固体電解コンデンサーを得ることが記載されている。

しかし、この方法によれば、酸化アルミニウム誘電体皮膜が絶縁性であるために、この上に導電性ポリピロールの薄膜を電解重合にて形成させるために、予め誘電体皮膜の表面上にアルミニウムを蒸着する等の作業を必要とし、製造工程が複雑であり、製造費用も高くならざるを得ない。

#### 発明が解決しようとする課題

本発明は、従来の導電性高分子を固体電解質とする固体電解コンデンサーにおける上記したような問題を解決するためになされたものであつて、所謂塗布法によつて、誘電体上に導電性高分子の

体皮膜上に塗布し、乾燥させて、有機溶剤可溶性ポリアニリンの薄膜を形成し、次いで、この薄膜を $\text{pH}$ 値が $4.8$ 以下のプロトン酸にてドーピングすることの特徴とする固体電解コンデンサーの製造方法。

#### 3. 発明の詳細な説明

##### 産業上の利用分野

本発明は、導電性有機高分子を固体電解質として用いる固体電解コンデンサー及びその製造方法に関する。

##### 従来の技術

従来、大容量のコンデンサーとして知られている電解コンデンサーには、電解液式と固体式とがある。このうち、固体電解質を用いる固体式コンデンサーとしては、二酸化マンガン又は $7,7,8,8$ -テトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯体を用いる方式が知られているが、前者は、インピーダンスが大きく、後者は、熱安定性に乏しい等、種々の問題を有している。

そこで、近年、導電性有機高分子を固体電解質

薄膜を形成して得られる高周波領域におけるインピーダンスが小さく、且つ、静電容量の大きい固体電解コンデンサー、及びかかる固体電解コンデンサーの製造方法を提供することを目的とする。

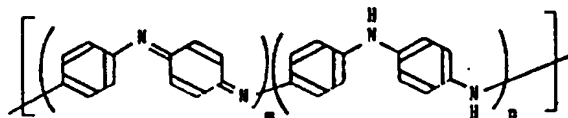
即ち、本発明者らは、有機溶剤可溶性のポリアニリンであつて、キャストイングによつて薄膜化し得、これをドーピングすることによつて、ポリアニリンからなる導電性高分子薄膜を形成し得ることを見出し、かかる有機溶剤可溶性ポリアニリンを誘電体皮膜上に薄膜化し、これをドーピングすることによつて、前述したような重合性単量体の電解酸化を含む方法に比べて、格段に簡単な方法によつて、誘電体皮膜との密着性にすぐれ、高周波領域におけるインピーダンスが小さく、且つ静電容量の大きい固体電解コンデンサーを得ることができることを見出して、本発明に至つたものである。

##### 課題を解決するための手段

本発明による固体電解コンデンサーは、皮膜形成金属上に形成された誘電体酸化皮膜と、この誘

電体酸化皮膜上に固体電解質としてポリアニリンからなる導電性高分子の薄膜が形成されていることを特徴とする。

特に、本発明による固体電解コンデンサーにおいては、前記ポリアニリンからなる導電性高分子が一般式

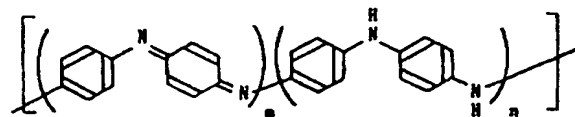


(式中、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ繰返し単位中のキノンジイミン構造単位及びフェニレンジアミン構造単位のモル分率を示し、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $m + n = 1$ である。)

を主たる繰返し単位として有する重合体であつて、脱ドーブ状態において有機溶剤に可溶性であり、且つ、 $N$ -メチルピロリドン中、 $30^\circ\text{C}$ で測定した極限粘度 $[\eta]$ が $0.40\text{ dl/g}$ 以上であると共に、 $457.9\text{ nm}$ の波長の光で励起して得られるレーザー・ラマンスペクトルにおけるパラ置換ベンゼ

の極限粘度 $[\eta]$ が $0.40\text{ dl/g}$ 以上であると共に、 $457.9\text{ nm}$ の波長の光で励起して得られるレーザー・ラマンスペクトルにおけるパラ置換ベンゼンの骨格振動のうち、 $1600\text{ cm}^{-1}$ よりも高波数にあらわれる骨格延伸振動のラマン線の強度 $I_a$ と $1600\text{ cm}^{-1}$ よりも低波数にあらわれる骨格延伸振動のラマン線強度 $I_b$ の比 $I_a/I_b$ が $1.0$ 以上である有機重合体を有機溶剤に溶解させ、得られた溶液を誘電体皮膜上に塗布し、乾燥させて、有機溶剤可溶性ポリアニリンの皮膜を形成し、次いで、この皮膜に $\text{pKa}$ 値が $4.8$ 以下のプロトン酸にてドーピングすることによつて得ることができる。

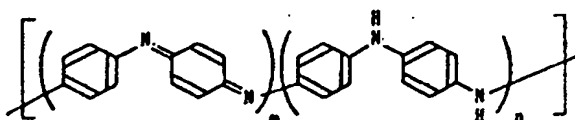
本発明において、固体電解質として用いられるポリアニリンからなる導電性高分子とは、一般式



(式中、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ繰返し単位中のキノ

ンの骨格振動のうち、 $1600\text{ cm}^{-1}$ よりも高波数にあらわれる骨格延伸振動のラマン線の強度 $I_a$ と $1600\text{ cm}^{-1}$ よりも低波数にあらわれる骨格延伸振動のラマン線強度 $I_b$ の比 $I_a/I_b$ が $1.0$ 以上である有機溶剤可溶性ポリアニリンに $\text{pKa}$ 値が $4.8$ 以下のプロトン酸がドーピングされてなることが好ましい。

更に、かかる本発明による固体電解コンデンサーは、一般式



(式中、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ繰返し単位中のキノンジイミン構造単位及びフェニレンジアミン構造単位のモル分率を示し、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $m + n = 1$ である。)

を主たる繰返し単位として有する重合体であつて、脱ドーブ状態において有機溶剤に可溶性であり、且つ、 $N$ -メチルピロリドン中、 $30^\circ\text{C}$ で測定し

た極限粘度 $[\eta]$ が $0.40\text{ dl/g}$ 以上であると共に、 $457.9\text{ nm}$ の波長の光で励起して得られるレーザー・ラマンスペクトルにおけるパラ置換ベンゼ

ンの骨格振動のうち、 $1600\text{ cm}^{-1}$ よりも高波数にあらわれる骨格延伸振動のラマン線の強度 $I_a$ と $1600\text{ cm}^{-1}$ よりも低波数にあらわれる骨格延伸振動のラマン線強度 $I_b$ の比 $I_a/I_b$ が $1.0$ 以上である有機溶剤可溶性ポリアニリンに $\text{pKa}$ 値が $4.8$ 以下のプロトン酸がドーピングされてなるものである。

上記のようなポリアニリンからなる導電性高分子を誘電体皮膜上に形成するには、先ず、プロトン酸にてドーピングされたアニリンの導電性酸化重合体を調整し、これを脱ドーピングして、有機

溶剤可溶性のポリアニリンを調製し、次いで、この有機溶剤可溶性のポリアニリンを溶液とし、誘電体皮膜上にキャストイング又はコーティングし、乾燥させて膜酸化し、最後に、この膜をプロトン酸にてドーピングする。

先ず、上記プロトン酸にてドーピングされたアニリンの導電性酸化重合体は、酸解離定数  $pK_a$  値が3.0以下であるプロトン酸の存在下に溶液中にてアニリンに温度を5℃以下、好ましくは0℃以下の温度に保持しつつ、標準水素電極を基準とする還元半電池反応における起電力として定められる標準電極電位が0.6V以上である酸化剤の水溶液をアニリン1モル当りに、酸化剤の1モルを、酸化剤1分子を還元するのに必要な電子数で割った量として定められる当量で、2当量以上、好ましくは2~2.5当量徐々に加えて、アニリンを酸化重合させることによって得ることができる。

次いで、このプロトン酸にてドーピングされたアニリンの酸化重合体を塩基性物質によつて脱ドーピングすることによつて、有機溶剤可溶性のポ

リアニリンを得ることができる。

上記アニリンの酸化重合においては、酸化剤としては、二酸化マンガ、ペルオキソ二硫酸アンモニウム、過酸化水素、第二鉄塩、ヨウ素酸塩等が特に好ましく用いられる。これらの中で、例えば、ペルオキソ二硫酸アンモニウムや過酸化水素は、その酸化反応において、共に1分子当りに2個の電子が関与するので、通常、アニリン1モルに対して1~1.25モルの範囲の量が用いられる。

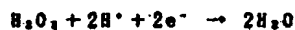
上記アニリンの酸化重合において用いられるプロトン酸は、酸解離定数  $pK_a$  値が3.0以下であれば、特に、限定されるものではなく、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、ホウフッ化水素酸、リンフッ化水素酸、フッ化水素酸、ヨウ化水素酸等の無機酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸等のアルカンスルホン酸、ピクリン酸等のフェノール類、m-ニトロ安息香酸等の芳香族カルボン酸、ジクロロ酢酸、マロン酸等の脂肪族カルボン酸等を挙げることができる。

また、ポリマー酸も用いることができる。かかるポリマー酸としては、例えば、ポリステレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアリルスルホン酸、ポリビニル硫酸等を挙げることができる。

用いるプロトン酸の量は、用いる酸化剤の反応様式に依存する。例えば、二酸化マンガの場合は、酸化反応は、



で示されるから、用いる二酸化マンガの少なくとも4倍モル量のプロトンを供給し得るプロトン酸を用いる必要がある。また、過酸化水素の場合も、酸化反応は、



で示されるから、用いる過酸化水素の少なくとも2倍モル量のプロトンを供給し得るプロトン酸を用いる必要がある。他方、ペルオキソ二硫酸アンモニウムの場合は、酸化反応は、



で示されるから、特に、プロトン酸を用いる必要はない。しかし、酸化剤として、ペルオキソ二硫

酸アンモニウムを用いる場合であつても、この酸化剤と等モル量のプロトン酸を用いることが好ましい。

アニリンの酸化重合における溶剤としては、アニリン、プロトン酸及び酸化剤を溶解し、且つ、酸化剤によつて酸化されないものが用いられる。水が最も好ましく用いられるが、しかし、必要に応じて、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトニトリル等のニトリル類、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の極性溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸等の有機酸類も用いることができる。また、これら有機溶剤と水との混合溶剤も用いることができる。

前記有機溶剤可溶性のポリアニリンの調製において、反応の間、特に、酸化剤溶液をアニリン溶液に加える間に、反応混合物の温度を常に5℃以下に保持することが重要である。従つて、酸化剤溶液は、アニリンに徐々に加えて、反応混合物の温度が5℃を越えないようにする必要がある。急

炭に酸化剤を加えるときは、外部からの冷却によつても、反応混合物の温度が上昇して、低分子量の重合体を生成したり、或いは後述する脱ドーピング後にも溶剤不溶性の酸化重合体が生成する。

特に、上記の反応においては、反応温度を0℃以下に保持するのが好ましく、これによつて、脱ドーピング後、N-メチル-2-ピロリドン中、30℃で測定した(以下、同じ。)極限粘度( $\eta$ )が1.0 dl/g以上の高分子量の有機溶剤可溶性ポリアニリンを得ることができる。

このようにして、用いたプロトン酸によつてドーブされたポリアニリンを得ることができる。ドーブ状態では、このポリアニリンは、プロトン酸と塩を形成しているために、後述するような有機溶剤に溶解しない。高分子量アミンの塩が一般に有機溶剤に難溶性であることはよく知られている。しかしながら、この有機溶剤不溶性のポリアニリンを脱ドーピングすることによつて、有機溶剤可溶性のポリアニリンを得ることができる。

このプロトン酸にてドーブされているポリアニ

リンの脱ドーピングは、一種の中和反応であるから、ドーバントとしてのプロトン酸を中和し得る塩基性物質であれば、特に、限定されるものではないが、好ましくは、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物が用いられる。脱ドーピングは、上記アニリンの酸化重合の後、反応混合物中に直接に塩基性物質を加えてもよく、或いは重合体を一旦単離した後、塩基性物質を作用させてもよい。

アニリンの酸化重合によつて得られたドーブ状態のポリアニリンは、通常、 $10^{-10}$  S/cm以上の電導度を有して、黒緑色を呈するが、脱ドーピング後は、紫色或いは紫がかつた褐色である。この変色は、重合体中の塩構造のアミン窒素が遊離アミンに変化したためである。電導度は、通常、 $10^{-11}$  S/cm台である。

このようにして得られる脱ドーブ状態のポリアニリンは、高分子量を有し、しかも、種々の有機溶剤に溶解する。かかる有機溶剤としては、N-

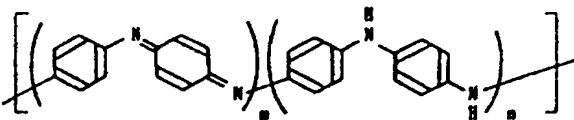
メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルホラン等を挙げることができる。溶解度は、重合体の平均分子量や溶剤にもよるが、重合体の0.5~100%が溶解し、1~30重量%の溶液を得ることができる。特に、この脱ドーピング状態のホルムアミドは、N-メチル-2-ピロリドンに高い溶解性を示し、通常、ポリアニリンの20~100%が溶解し、3~30重量%溶液を得ることができる。しかし、テトラヒドロフラン、80%酢酸水溶液、60%ギ酸水溶液、アセトニトリル等には溶解しない。

従つて、かかる有機溶剤可溶性ポリアニリンは、これを有機溶剤に溶解し、キャストイングすれば、自立性の可撓性で強靱なフィルムを得ることができる。また、誘電体皮膜上にキャストイング又はコーティングすれば、誘電体皮膜上に強靱で可撓性を有する薄膜を形成することができる。

このようなフィルム化や薄膜化において、強靱

なものを得るためには、有機溶剤可溶性ポリアニリンは、N-メチルピロリドン中、30℃で測定した極限粘度( $\eta$ )が0.40 dl/g以上であるものを用いることが望ましい。

前記可溶性ポリアニリンは、元素分析、赤外線吸収スペクトル、ESRスペクトル、レーザー・ラマンスペクトル、熱重量分析、溶剤への溶解性、可視乃至近赤外吸収スペクトルから、



(式中、m及びnはそれぞれ繰返し単位中のキノンジイミン構造単位及びフェニレンジアミン構造単位のモル分率を示し、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $m + n = 1$ である。)

を主たる繰返し単位として有する。

ここで、レーザー・ラマンスペクトルより得られる有機溶剤可溶性ポリアニリンの特徴について、従来より知られている所謂ポリアニリンと比較し

つつ、説明する。

一般に、物質を構成する原子間の振動に関する情報を得る手段として、振動分光学があり、これには赤外分光とラマン分光とがある。赤外分光は、双極子モーメントの変化をもたらす振動モードに活性であり、ラマン分光は、分極率の変化をもたらす振動に活性である。従つて、両者は、相補的な関係にあつて、一般的には、赤外分光で強くあらわれる振動モードは、ラマン分光では弱く、他方、ラマン分光にて強くあらわれる振動モードは、赤外分光では弱い。

赤外線吸収スペクトルは、振動単位間のエネルギー吸収を検出することによつて得られ、ラマンスペクトルは、光照射によつて分子が励起された後、基底状態のより高い振動単位に落ちるときに生じる散乱光(ラマン散乱)を検出することによつて得られる。このとき、照射光に対する散乱光のエネルギー差から振動エネルギー単位を知ることができる。

通常、ラマンスペクトルは、アルゴンレーザー

等からの可視光励起によつて得られる。ここに、試料が可視領域に吸収帯を有する場合、照射レーザー光とその吸収帯波長がマッチングすると、非常に強いラマン線が得られることが知られている。この現象は共鳴ラマン効果と呼ばれており、これによれば、通常のラマン線の $10^4 \sim 10^5$ 倍もの強いラマン線が得られる。かかる共鳴ラマン効果によれば、照射したレーザー光の波長によつて励起される化学構造部分の情報がより強調されて得られることとなる。従つて、照射するレーザー光の波長を変えながら、ラマンスペクトルを測定することによつて、その試料の化学構造をより正確に解析することができる。このような特徴は、赤外分光にはないラマン分光の特徴である。

第1図は、有機溶剤可溶性であつて、N-メチル-2-ピロリドン中、30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が $1.2 \text{ dl/g}$ である脱ドーブ状態のポリアニリンの粉末をディスク状に成形した試料について、励起波長 $457.9 \text{ nm}$ で照射して得たレーザー・ラマンスペクトルである。ラマン線の帰属は

以下のとおりである。 $1622$ 及び $1591 \text{ cm}^{-1}$ は、パラ置換ベンゼンの骨格延伸振動、 $1489$ 及び $1479 \text{ cm}^{-1}$ は、キノンジイミン構造のC-C及びC-Nの伸縮振動、 $1220 \text{ cm}^{-1}$ はC-N伸縮振動とC-C伸縮振動の混在、 $1185$ 及び $1165 \text{ cm}^{-1}$ はC-Hの面内変角振動である。

第2図は、Y. Fujiwara et al., Synth. Met., 16, 189 (1986)に示された脱ドーブ状態のポリアニリンについて、励起波長 $457.9 \text{ nm}$ で照射して得たレーザー・ラマンスペクトルである。このポリアニリンは、白金電極上、アニリンの電解酸化重合によつて得られたものである。

第1図にみられるように、本発明にて用いる溶剤可溶性の脱ドーブ状態のポリアニリンでは、パラ置換ベンゼンの骨格振動のうち、 $1600 \text{ cm}^{-1}$ よりも高波数にあらわれる骨格延伸振動のラマン線強度 $I_a$ と $1600 \text{ cm}^{-1}$ よりも低波数にあらわれるラマン線強度 $I_b$ との比 $I_a/I_b$ が $1.0$ 以上である。これに対して、第2図に示したポリアニリンを含む従来より知られているポリアニリン

は、化学酸化重合によるものを含めて、すべて上記比 $I_a/I_b$ は $1.0$ よりも小さい。

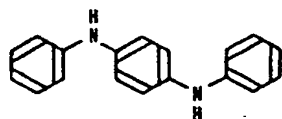
$1622$ 及び $1591 \text{ cm}^{-1}$ のラマン線は、共に、パラ置換ベンゼンの骨格延伸振動に基づくものである。還元状態にあるポリアニリンでは、キノンジイミン構造をもたないために、 $1621 \text{ cm}^{-1}$ のみラマン線を生じるが、キノンジイミン構造を有する脱ドーブ状態のポリアニリンでは、前述したように、 $1622$ 及び $1591 \text{ cm}^{-1}$ にラマン線があらわれる。これらのラマン線は、第3図に示すような励起波長依存性を示す。

励起波長を $488.0 \text{ nm}$ から $476.5 \text{ nm}$ を経て $457.9 \text{ nm}$ へと短波長側に変化させるにつれて、 $I_a/I_b$ は変化する。即ち、 $488.0 \text{ nm}$ のときは $I_a/I_b$ は $1.0$ より小さいが、 $457.9 \text{ nm}$ では、 $1.0$ 以上となつており、 $488.0 \text{ nm}$ のときと比べて、 $I_a/I_b$ 強度が逆転している。この逆転現象は、以下のように説明されよう。

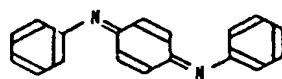
第4図に溶剤可溶性ポリアニリンの電子スペクトルを示す。 $647 \text{ nm}$ のピークは、ポリアニリ

ンを還元することによつて消失するので、キノンジイミン構造に由来するものとみられ、334 nmのピークは、逆にポリアニリンを還元することによつて強度を増すので、パラ置換ベンゼンの $\pi-\pi^*$ 遷移に由来するとみられる。第4図に前記したラマン励起波長を示す。ここで、パラ置換ベンゼン骨格伸縮振動のバンドについては、励起波長を488.0 nmから457.9 nmへと短波長側に変化させると、1591  $\text{cm}^{-1}$ のバンドと比較して、1622  $\text{cm}^{-1}$ のバンドの共鳴ラマン効果の共鳴条件がより有利になり、前述のような相対強度の変化が生じると考えられる。

次に、第1図と第2図に示すスペクトルにおいて、1591  $\text{cm}^{-1}$ と1622  $\text{cm}^{-1}$ のラマン線の相対強度が、同じ励起波長(457.9 nm)であるにもかかわらず、異なることは、以下のように説明されよう。即ち、フェニレンジアミン構造のモデル化合物としてのN,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンが1617  $\text{cm}^{-1}$ のみにラマン線を有し、キノンジイミン構造のモデル化合物として

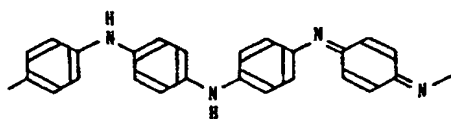


N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン



N,N'-ジフェニル-p-ベンゾキノンジイミン

キノンジイミン構造



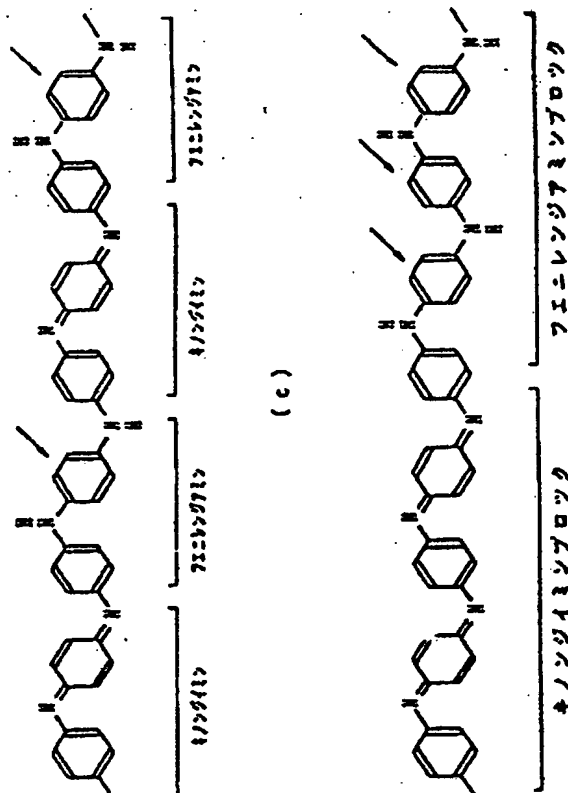
(a)

(b)

1622  $\text{cm}^{-1}$ 1591  $\text{cm}^{-1}$ 1622  $\text{cm}^{-1}$ 

のN,N'-ジフェニル-p-ベンゾキノンジイミンが1568  $\text{cm}^{-1}$ 及び1621  $\text{cm}^{-1}$ にラマン線を有することから、下記(a)に示すように、キノンジイミン構造と非共役のパラ置換ベンゼン型は、短波長光の励起にて強度が増した1622  $\text{cm}^{-1}$ のラマン線を有し、下記(b)に示すように、キノンジイミン構造と共役しているパラ置換ベンゼン型は、1591  $\text{cm}^{-1}$ 及び1622  $\text{cm}^{-1}$ のラマン線を有するものと推定される。

元素分析の結果から、脱ドーパ状態の溶剤可溶性ポリアニリンにおいては、キノンジイミンの数とフェニレンジアミンの数はほぼ等しいとみられるから、かかる脱ドーパ状態の溶剤可溶性ポリアニリンの構造連鎖は、キノンジイミン構造とフェニレンジアミン構造との連結様式から、(c)に示すように、キノンジイミン構造とフェニレンジアミン構造の交互共重合体的連鎖と、(d)に示すように、キノンジイミン構造とフェニレンジアミン構造のブロック共重合体的連鎖の2つに分類される。図中、矢印にて示すパラ置換ベンゼン型は、キノンジイミンと非共役のベンゼン型を示し、上記交互共重合体的連鎖においては、例えば、8量体連鎖単位当りでは2つであり、ブロック共重合体的連鎖においては、例えば、8量体連鎖単位当りでは3つである。連鎖単位がもつと長い場合は、両者におけるキノンジイミンと非共役のベンゼン型の数の差は、更に大きくなる。この差が1591  $\text{cm}^{-1}$ と1622  $\text{cm}^{-1}$ のラマン線の相対強度の差となつてあらわれるといえる。



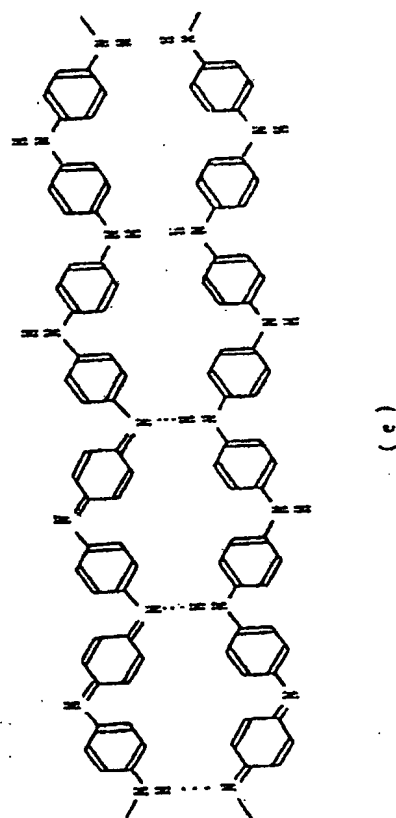
(d)

溶剤可溶性ポリアニリンにおいては、レーザーラマンスペクトルにおける  $I_a/I_b$  比が 1.0 以上であるところから、キノンジイミン構造と非共役のベンゼン環が多く含まれており、かくして、前記ブロック共重合体的連鎖を有するものとみられる。

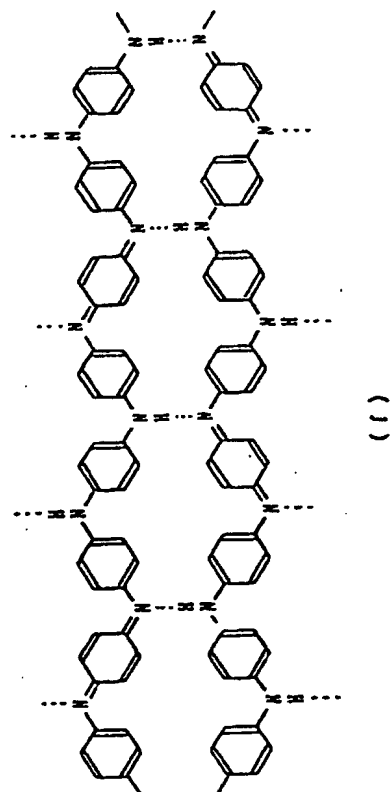
ポリアニリンの有機溶剤可溶性は、かかるブロック共重合体的連鎖を有することによって合理的に説明される。一般に、キノンジイミン構造におけるイミン窒素 ( $-N=$ ) は、近傍の第 2 級アミノ基窒素 ( $-NH-$ ) と水素結合を形成することが知られているが (Macromolecules, 21, 1297 (1988))、第 2 級アミノ基窒素相互の間の水素結合は強くない。

従つて、ポリアニリンが前記交互共重合体的連鎖を有する場合は、(f) に示すような水素結合の強固なネットワークを形成する。従来より知られているポリアニリンが脱ドーパ状態でも、多くの有機溶剤に不溶性であるのは、かかる水素結合の強固なネットワークを形成することに起因するとみ

られる。これに対して、脱ドーパ状態の溶剤可溶性ポリアニリンのように、重合体連鎖が前記ブロック共重合体的連鎖である場合は、通常は、ブロック鎖が異なる長さを有するから、(c) にみられるように、フェニレンジアミン構造部分とキノンジイミン構造部分が隣接しても、多くの水素結合を形成することができず、溶剤が重合体鎖間に侵入し、溶剤との間に水素結合を生じて、有機溶剤に溶解することとなる。ブロック鎖がどの部分も完全に同じ長さを有するとすれば、前記したような水素結合のネットワークを形成するであろうが、このような構造を有する確率は極めて小さいから、通常は、無視し得る。







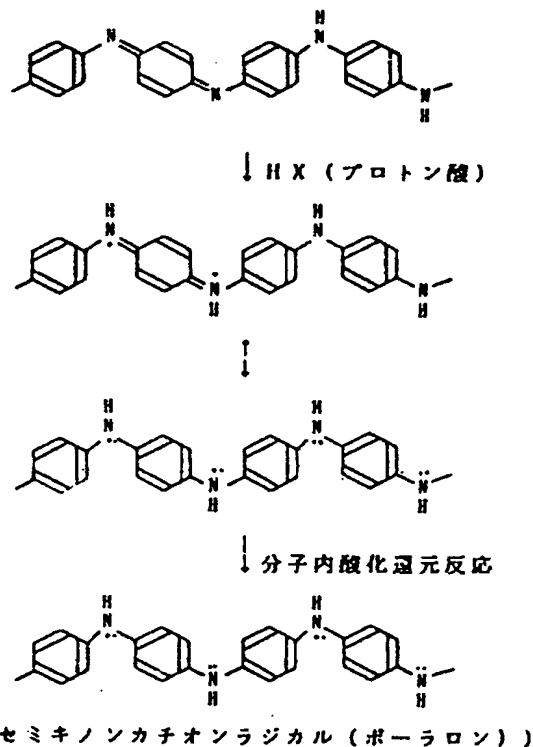
有機溶剤に対して高い溶解性を有するのであろう。以上のように、本発明において用いる溶剤可溶性ポリアニリンは、従来より知られているポリアニリンとは異なる構造連鎖を有する新規な重合体である。

このように、アニリンの酸化重合体は、繰返し単位として、前述したようなブロック共重合体的連鎖にてキノンジイミン構造単位とフェニレンジアミン構造単位を有するので、プロトン酸にてドーピングされた状態においては、酸化還元反応を伴わずに、酸塩基反応のみによつて、導電性を有するものとして説明される。この導電機構は、A. G. MacDiarmid らによるものであつて (A. G. MacDiarmid et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1987, 1784)、プロトン酸によるドーピングによつて、下に示すように、キノンジイミン構造がプロトン化され、これがセミキノンカチオンラジカル構造をとつて、導電性を有するものである。かかる状態は、ポーラロン状態と呼ばれる。

更に、このような鎖間相互作用は、前記レーザ・ラマンスペクトルのC-H面内変角振動からも説明される。前記第2図に示した脱ドーブ状態のポリアニリンのC-H面内変角振動に帰属される $1162\text{ cm}^{-1}$ のラマン線は、ポリアニリンが還元されて、イミン窒素がすべて第2級アミノ窒素に変換されると、 $1181\text{ cm}^{-1}$ に高波数シフトする。

前述したように、溶剤可溶性ポリアニリンは、脱ドーブ状態において、C-H面内変角振動に帰属されるラマン線として、 $1165$ 及び $1185\text{ cm}^{-1}$ の2つがある。この $1185\text{ cm}^{-1}$ のラマン線は、従来より知られている脱ドーブ状態のポリアニリンにはみられないものであつて、還元状態におけるC-H面内変角振動に帰属される $1181\text{ cm}^{-1}$ に近い値を示している。

これらの点から、溶剤可溶性ポリアニリンは、脱ドーブ状態において、ブロック共重合体的連鎖を有し、還元構造の雰囲気をもつて有すると思われる。このことより、高分子量であるにもかかわらず、



前述したように、脱ドーブ状態で溶剤可溶性のポリアニリンは、これを有機溶剤に溶解し、誘電体皮膜上にキャストイング又はコーティングすれば、薄膜を形成することができ、かかる薄膜をプロトン酸によつてドーピングすることによつて、容易に導電性を付与することができ、このようにして、本発明によれば、容易に誘電体皮膜上に導電性高分子の薄膜を形成することができる。ここに、プロトン酸としては、前述したものをを用いることができる。

ドーピングによつて得られる導電性薄膜の電導度は、用いるプロトン酸の  $pK_a$  値に依存する。本発明においては、 $pK_a$  値が4.8以下のプロトン酸が有効であり、 $pK_a$  値が1~4.8のプロトン酸を用いるときは、その  $pK_a$  値が小さいほど、即ち、酸性が強いほど、得られる薄膜の電導度は高い。しかし、 $pK_a$  値が1よりも小さいときは、薄膜の電導度は、最早、殆ど変化せず、ほぼ一定である。但し、勿論、必要に応じて、 $pK_a$  値が1以下のプロトン酸を用いてもよい。

更に、従来、一般的にドーバントとして用いられるプロトン酸は、塩酸、硫酸、過塩素酸等の低分子酸であるので、このような低分子酸をドーバントとして有するポリアニリン薄膜からは、低分子酸が拡散しやすく、それが用いられている周辺の金属部分を腐食するおそれもある。

しかしながら、本発明に従つて、ポリビニルスルホン酸をドーバントとして有する導電性ポリアニリン薄膜は、上記低分子酸をドーバントとするポリアニリンのみならず、ポリスチレンスルホン酸、ポリアリルスルホン酸、ポリビニル硫酸等のポリマー酸をドーバントとするポリアニリンに比べても、 $pH$ 2.5以上、特に、中性付近の水溶液中において、その電導度の低下が著しく小さい。

このように、ポリビニルスルホン酸をドーバントとするポリアニリンの電導性の低下が著しく小さい理由は、必ずしも明らかではないが、ポリビニルスルホン酸が多価電荷を有するポリマー酸であることによる高分子効果に加えて、ポリビニルスルホン酸がポリアニリンと分子レベルにて強く

このようにして、プロトン酸のドーピングによつて得られる薄膜の導電性は、通常、 $10^{-4} S/cm$ 以上、多くの場合、 $10^{-2} S/cm$ 以上である。この導電性薄膜は、強靱であつて、折り曲げても、容易には割れない。しかし、この薄膜は、プロトン酸の存在下に調製された導電性アニリン酸化重合体と同様に、プロトン酸にてドーピングされていゝために、前述した理由によつて、前記した有機溶剤には溶解しない。

本発明においては、プロトン酸として、ポリビニルスルホン酸を用いることによつて、特に、脱ドーピングの起こり難い導電性薄膜を得ることができる。

一般に、酸化重合によつて得られたポリアニリンは、重合時に用いられるプロトン酸がドーピングされて、導電性を有している。しかし、かかる導電性ポリアニリンは、弱酸性、中性、或いはアルカリ性の水溶液や、又は塩基性の有機溶剤中において、ドーバントであるプロトン酸を放出して、その電導性が著しく低下することが知られている。

相互作用する分子構造効果によるものと考えられる。

脱ドーブ状態のポリアニリン薄膜をポリビニルスルホン酸にてドーピングするには、通常、上記ポリアニリン薄膜を $pH$ 2以下のポリビニルスルホン酸水溶液に浸漬すればよい。ドーピングに要する時間は、用いるポリアニリン薄膜の膜厚やポリビニルスルホン酸水溶液の $pH$ にもよるが、通常、数十秒から数日にわたつてよい。ドーピング時間を短縮するには、 $pH$ 1以下の水溶液を用いるのが好ましい。更に、一般的には、重合度の低いポリビニルスルホン酸を用いれば、速やかにドーピングすることができ、他方、重合度の高いポリビニルスルホン酸を用いれば、一層、脱ドーピングの起こり難い導電性ポリアニリン薄膜を得ることができる。

このように、ポリビニルスルホン酸をドーバントとするポリアニリン薄膜は、弱酸性、中性、或いはアルカリ性の水溶液や、又は塩基性の有機溶剤中において、ドーバントを放出し難いので、誘

電体上に薄膜化する種々の過程において、水や有機溶剤による洗浄によつても、導電性が変化せず、有利に導電性薄膜を形成することができるのみならず、湿気や水分等の周囲環境の条件の変動にかかわらずに、そのすぐれた導電性を保持することができる。

更に、例えば、ポリビニルスルホン酸にてポリアニリン薄膜をドーピングした後、十分に水洗を行なつて、その他のプロトン酸、例えば、前述したような低分子酸をドーパントとして含まない導電性薄膜を得ることができるので、かかる導電性薄膜は、導電性ポリアニリンにドーパントとして一部混入することもある低分子酸による周辺の金属部分の腐食のおそれがない。

本発明によれば、表面を粗面化した皮膜形成金属を電解酸化又は空気酸化等によつて、その金属の酸化物を形成させて、誘電体皮膜とし、次いで、前記した有機溶剤可溶性のポリアニリンの溶液をこの誘電体皮膜上にキャストイング又はコーティングし、乾燥して、薄膜とした後、これをプロト

ン酸にてドーピングすることによつて、誘電体皮膜上に導電性有機高分子の薄膜を容易に形成し、かくして、固体電解コンデンサーを得ることができる。

特に、本発明によれば、誘電体上への溶剤可溶性ポリアニリンの塗布工程とドーピング工程とを別々に行なうことができるので、誘電体への導電性薄膜の形成を容易に行なうことができる。

上記皮膜形成金属としては、通常、アルミニウム又はタンタルが好ましく用いられ、従つて、誘電体皮膜としては、酸化アルミニウム又は酸化タンタルの皮膜が好ましく用いられる。

一般に、誘電体は、上記したように、通常、酸化アルミニウム又は酸化タンタルの皮膜からなり、この皮膜は、表面積を増すために、通常、粗面であつて、多孔質化されている。固体電解質は、かかる酸化皮膜の多孔質粗面に密着することが必要である。ここに、本発明によれば、溶剤可溶性ポリアニリンは、キャストイングやコーティングにて薄膜化できるので、誘電体上の薄膜の膜厚を任

意に調整することができる。また、ドーパントの種類やドーピング量を調整することもできる。

従つて、このように、薄膜の膜厚やドーピング条件を選択することによつて、導電性高分子薄膜の導電性を自由に調整することができる。例えば、本発明によれば、誘電体上に膜厚0.01~200  $\mu\text{m}$ の薄膜を形成することができ、かかる薄膜を前述したように、 $\text{pKa}$  値が4.8以下のプロトン酸にてドーピングすれば、電導度 $10^{-6} \sim 30 \text{ S/cm}$ 、好ましくは、 $10^{-3} \sim 10 \text{ S/cm}$ を与えることができる。

しかも、本発明による固体電解コンデンサーによれば、導電性高分子の導電性が電子伝導によるから、イオン伝導の電解液式コンデンサーに比べて、高周波領域にてインピーダンスが小さく、且つ、容量が大きい。

#### 発明の効果

以上のように、本発明による固体電解コンデンサーによれば、誘電体皮膜上に電子伝導による導電性を有するポリアニリンからなる導電性高分子

薄膜が形成されており、高周波領域にてインピーダンスが小さく、且つ、容量が大きい。

更に、本発明において用いるポリアニリンからなる導電性重合体は、従来、知られている多くの導電性重合体と異なつて、有機溶剤可溶性ポリアニリンを薄膜化し、これをドーピングすることによつて得るので、本発明によれば、誘電体皮膜上に密着性にすぐれる導電性薄膜を容易に形成することができる。

#### 実施例

以下に本発明にて用いる有機溶剤可溶性ポリアニリンの製造を示すための参考例と共に、実施例によつて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

#### 参考例1

(アニリンの酸化重合によるドーパ状態の導電性有機重合体の製造)

攪拌装置、温度計及び直管アダプターを備えた10ℓ容量セパラブル・フラスコに蒸留水6000g、36%塩酸360ml及びアニリン400g

(4.295モル)をこの順序にて仕込み、アニリンを溶解させた。別に、氷水にて冷却しながら、ビーカー中の蒸留水1493gに97%濃硫酸434g(4.295モル)を加え、混合して、硫酸水溶液を調製した。この硫酸水溶液を上記セパラブル・フラスコに加え、フラスコ全体を低温恒温槽にて-4℃まで冷却した。

次に、ビーカー中にて蒸留水2293gにペルオキソ二硫酸アンモニウム980g(4.295モル)を加え、溶解させて、酸化剤水溶液を調製した。

フラスコ全体を低温恒温槽で冷却して、反応混合物の温度を-3℃以下に保持しつつ、脱栓下にアニリン塩の酸性水溶液に、チュービングポンプを用いて、直管アダプターから上記ペルオキソ二硫酸アンモニウム水溶液を1ml/分以下の割合にて徐々に滴下した。最初、無色透明の溶液は、重合の進行に伴って緑青色から黒緑色となり、次いで、黒緑色の粉末が析出した。

この粉末析出時に反応混合物において温度の上

昇がみられるが、この場合にも、本発明に従って、高分子量重合体を得るためには、反応系内の温度を0℃以下、好ましくは-3℃以下に抑えることが肝要である。粉末析出後は、ペルオキソ二硫酸アンモニウム水溶液の滴下速度を例えば8ml/分程度とやや速くしてもよい。しかし、この場合にも、反応混合物の温度をモニターしつつ、温度を-3℃以下に保持するように、滴下速度を調整することが必要である。かくして、7時間を要して、ペルオキソ二硫酸アンモニウム水溶液の滴下を終了した後、更に1時間、-3℃以下の温度にて脱栓を続けた。

得られた重合体粉末を濾別し、水洗、アセトン洗浄し、室温で真空乾燥して、黒緑色の重合体粉末430gを得た。これを直径13mm、厚さ700μmのディスクに加圧成形し、フアン・デル・ボー法によつて、その導電度を測定したところ、14S/cmであつた。

(導電性有機重合体のアンモニアによる脱ドーピング)

上記ドーブされている導電性有機重合体粉末350gを2Nアンモニア水4ℓ中に加え、オートホモミキサーにて回転数5000rpmにて5時間脱栓した。混合物は、黒緑色から青紫色に変化した。

ブナーろうとにて粉末を濾別し、ビーカー中にて脱栓しながら、蒸留水にて濾液が無色になるまで繰り返し洗浄し、絞いて、濾液が中性になるまでアセトンにて洗浄した。この後、粉末を室温にて10時間真空乾燥して、黒褐色の脱ドーピングした重合体粉末280gを得た。

この重合体はN-メチル-2-ピロリドンに可溶性であつて、溶解度は同溶剤100gに対して8g(7.4%)であつた。また、これを溶剤として30℃で測定した極限粘度(η)は1.23であつた。

この重合体は、ジメチルスルホキシド及びジメチルホルムアミドには1%以下の溶解度であつた。テトラヒドロフラン、ピリジン、80%酢酸水溶液、60%ギ酸水溶液及びアセトニトリルには実

質的に溶解しなかつた。

この脱ドーブ状態のポリアニリンの粉末をディスク状に成形した試料について、励起波長457.9nmで照射して得たレーザー・ラマンスペクトルを第1図に示す。比較のために、Y. Fujiwara et al., Synth. Met., 16, 189 (1986)に示された脱ドーブ状態のポリアニリンについて、励起波長457.9nmで照射して得たレーザー・ラマンスペクトルを第2図に示す。このポリアニリンは、白金電極上、アニリンの電解酸化重合によつて得られたものである。

また、レーザー励起光の波長を変化させて、1400~1700cm<sup>-1</sup>の範囲について、ラマンスペクトルを測定した結果を第3図に示す。励起波長を488.0nmから476.5nmを経て457.9nmへと短波長側に変化させるにつれて、1a/1bが変化し、457.9nmでは、1.0以上となつており、488.0nmのときと比べて、1a/1b強度が逆転していることが示される。

更に、第4図に電子スペクトルを示す。

第 1 表

極限粘度 ( $\eta$ ) (dl/g)	GPCによる分子量	
	数平均分子量	重量平均分子量
0.40	10000	48000
0.48	12000	120000
0.56	14000	150000
0.76	18000	100000
1.23	23000	160000

次に、上記有機溶剤可溶性ポリアニリンについて、N-メチル-2-ピロリドン用のGPCカラムを用いて、GPC測定を行なった。カラムは、N-メチル-2-ピロリドン用のものを3種類連結して用いた。また、溶離液には0.01モル/l濃度の臭化リチウムのN-メチル-2-ピロリドン溶液を用いた。第5図にGPC測定の結果を示す。

この結果から、上記有機溶剤可溶性ポリアニリンは、数平均分子量23000、重量平均分子量160000（いずれも、ポリスチレン換算）であつた。

同様に、反応条件を種々に変えて、N-メチル-2-ピロリドン中、30℃で測定した極限粘度( $\eta$ )の異なる有機溶剤可溶性ポリアニリンを得た。これらについて、極限粘度( $\eta$ )とGPCによる数平均分子量及び重量平均分子量を第1表に示す。

#### 参考例2

(可溶性アニリン酸化重合体を用いる自立性フィルム調製)

参考例1にて得た脱ドーブしたアニリン酸化重合体粉末5gをN-メチル-2-ピロリドン95g中に少量ずつ加え、室温にて溶解させて、黒青色溶液を得た。この溶液をG3ガラスフィルターにて真空濾過したところ、フィルター上に残存した不溶物は極めて少量であつた。このフィルターをアセトンにて洗浄し、残存する不溶物を乾燥後、

重量測定したところ、75%であつた。従つて、重合体は、その98.5%が溶解し、不溶物は1.5%であつた。

このようにして得られた重合体溶液をガラス板上にキャストイングし、ガラス棒にてしごいた後、熱風循環乾燥器中でN-メチル-2-ピロリドンを蒸発揮散させた。この後、ガラス板を冷水中に浸漬することによつて、重合体フィルムがガラス板より自然に剝離し、かくして、厚さ40 $\mu$ mの重合体フィルムを得た。

このフィルムをアセトンで洗浄した後、室温で風乾して、銅色の金属光沢を有するフィルムを得た。

フィルムは、その乾燥温度によつて、強度及び溶解性が異なる。乾燥温度が100℃以下のときは、得られるフィルムは、N-メチル-2-ピロリドンに少量溶解すると共に、強度も比較的小さい。しかし、130℃以上の温度で加熱して得られるフィルムは、非常に強靱であつて、また、N-メチル-2-ピロリドンやその他の有機溶剤に

も溶解しない。また、濃硫酸にも溶解しない。このように、高温で加熱すると、その過程で重合体分子が相互に架橋し、不溶性となるものとみられる。

このようにして得られた脱ドーブ状態のフィルムは、電導度はいずれも $10^{-11}$  S/cm台であつた。

また、フィルムは10000回の折り曲げによつても割れず、引張強度は850 kg/cm<sup>2</sup>であつた。

#### 参考例3

(自立性フィルムのプロトン酸によるドーピング)

参考例2において、160℃で2時間加熱乾燥して得た自立性フィルムをそれぞれ1Nの硫酸、過塩素酸及び塩酸水溶液中に室温にて66時間浸漬した後、アセトンで洗浄し、風乾して、それぞれ導電性フィルムを得た。

フィルムは、いずれも黒青色を呈し、電導度は、それぞれ9 S/cm、13 S/cm及び6 S/cmであつた。また、過塩素酸にてドーピングしたフィルムの引張強度は520 kg/cm<sup>2</sup>であつた。

## 参考例4

(共に脱ドーブ状態で可溶性の重合体及び不溶性フィルム化された重合体のスペクトル及び構造)

参考例1にて得た可溶性重合体粉末と参考例2にて得た不溶性重合体フィルムのKBr錠剤法によるFT-IRスペクトルをそれぞれ第6図及び第7図に示す。参考例2にて得た不溶性重合体フィルムのスペクトルには、加熱によつて生成したとみられる不純物のベンゾキノンによる1660  $\text{cm}^{-1}$ の吸収が若干認められるが、2つのスペクトルは殆ど同じであるので、溶剤可溶性の重合体のキャスト後の溶剤の加熱乾燥によつて、重合体は加熱によつて溶剤不溶化するものの、化学構造において大きい変化が生じていないことが認められる。

次に、可溶性重合体と不溶性重合体について、元素分析の結果を以下に示す。

## 可溶性重合体

C, 77.19; H, 4.76; N, 14.86 (合計 96.81)

## 不溶性重合体

C, 78.34; H, 4.99; N, 15.16 (合計 98.49)

この元素分析に基づいて、C1200に規格化した可溶性重合体の組成式は  $\text{C}_{12.00}\text{H}_{1.00}\text{N}_{1.00}$  であり、不溶性の重合体の組成式は  $\text{C}_{12.00}\text{H}_{1.00}\text{N}_{1.00}$  である。他方、同様に、C1200に規格化したキノンジイミン構造単位及びフェニレンジアミン構造単位は、それぞれ下記のとおりである。

キノンジイミン構造単位  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$

フェニレンジアミン構造単位  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$

従つて、可溶性重合体及び溶剤不溶性重合体共に、前述したように、キノンジイミン構造単位とフェニレンジアミン構造単位を主たる繰返し単位として有する重合体である。

## 参考例5

参考例2にて得られた重合体フィルムを種々のpKa値を有するプロトン酸の水溶液又はアルコール溶液に浸漬し、ドーピングの可否を調べた。種々のpKa値を有するプロトン酸にてドーピングして得られた重合体フィルムの電導度を第2表に示す。pKa値が4.8以下であるプロトン酸が重合体

のドーピングに有効であることが示される。

## 実施例1

参考例1にて得られた脱ドーピングした有機溶剤可溶性のポリアニリン粉末5gをN-メチル-2-ピロリドン95g中に少量ずつ加えて溶解させて、黒青色溶液を得た。

この溶液を95℃に加熱したアルミナ誘電体皮膜上に塗布し、ポリアニリン薄膜を形成させた。この操作を3回繰り返した後、薄膜に硫酸をドーピングした。更に、その上に10mm×13mmの面積に銀蒸着して、固体電解コンデンサーを作製した。

このコンデンサーの容量とインピーダンスの周波数特性を測定した結果を第3表に示す。

## 実施例2

実施例1と同じ有機溶剤可溶性ポリアニリン粉末2gをN-メチル-2-ピロリドン98g中に少量ずつ加えて溶解させて、黒青色溶液を得た。

この溶液を95℃に加熱したアルミナ誘電体皮膜上に塗布し、ポリアニリン薄膜を形成させた。

第2表

ドーパント	pKa	電導度 (S/cm)
塩酸 <sup>a)</sup>	-0.47	6
パーフルオロスルホン酸 <sup>a)</sup>	(0.7) <sup>a)</sup>	3.1
シユウ酸 <sup>a)</sup>	1.23	1.9
ジクロロ酢酸 <sup>a)</sup>	1.48	0.5
アロン酸 <sup>a)</sup>	2.78	1.4
モノクロロ酢酸 <sup>a)</sup>	2.85	$1.7 \times 10^{-1}$
リンゴ酸 <sup>a)</sup>	3.4	$8.5 \times 10^{-2}$
p-ニトロ安息香酸 <sup>a)</sup>	3.46	$3.7 \times 10^{-2}$
ギ酸 <sup>a)</sup>	3.75	$2.1 \times 10^{-2}$
アクリル酸 <sup>a)</sup>	4.25	$4.8 \times 10^{-2}$
酢酸 <sup>a)</sup>	4.75	$3.7 \times 10^{-2}$
プロピオン酸 <sup>a)</sup>	4.88	$4.1 \times 10^{-2}$

(注) a) 1N水溶液にてドーピング  
b) 1Nエタノール溶液にてドーピング  
c) 100%溶液(無溶剤)にてドーピング  
d) ベンゼン溶液中の値

この操作を5回繰り返した後、薄膜に過塩素酸をドーピングした。更に、その上に10mm×13mmの面積に銀蒸着して、固体電解コンデンサーを作製した。

このコンデンサーの容量とインピーダンスの周波数特性を測定した結果を第3表に示す。

#### 実施例2

実施例1と同じ有機溶剤可溶性ポリアニリン粉末2gをN-メチル-2-ピロリドン98g中に少量ずつ加えて溶解させて、黒青色溶液を得た。

この溶液を95℃に加熱したアルミナ誘電体皮膜上に塗布し、ポリアニリン薄膜を形成させた。この操作を5回繰り返した後、薄膜に過塩素酸をドーピングした。更に、その上に10mm×13mmの面積に銀蒸着して、固体電解コンデンサーを作製した。

このコンデンサーの容量とインピーダンスの周波数特性を測定した結果を第3表に示す。

#### 実施例3

実施例1と同じ有機溶剤可溶性ポリアニリン粉

市販の電解液型の電解コンデンサーを分解し、電解液を含有する隔離紙上に径25mmのアルミニウム箔を設置し、2kg荷重の下で、上記と同様な特性を測定した。結果を第3表に示す。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明による固体電解コンデンサーの製造に用いる脱ドーブ状態で有機溶剤可溶性のアニリン酸化重合体を457.9nmの波長の光で励起したときのレーザー・ラマンスペクトル、第2図は、従来より知られているポリアニリンを457.9nmの波長の光で励起したときのレーザー・ラマンスペクトル、第3図は、第1図と同じ溶剤可溶性ポリアニリンを種々異なる励起波長の光で励起したときのレーザー・ラマンスペクトル、第4図は、有機溶剤可溶性のアニリン酸化重合体のN-メチル-2-ピロリドン溶液の電子スペクトル、第5図は、溶剤可溶性ポリアニリンのGPCによる分子量分布を示すグラフ、第6図は、溶剤可溶性のポリアニリン酸化重合体のKBr錠剤法によるFT-IRスペクトル、第7図は、溶剤

末2gをN-メチル-2-ピロリドン98g中に少量ずつ加えて溶解させて、黒青色溶液を得た。

この溶液を95℃に加熱したアルミナ誘電体皮膜上に塗布し、ポリアニリン薄膜を形成させた。この操作を10回繰り返した後、薄膜に過塩素酸をドーピングした。更に、その上に10mm×13mmの面積に銀蒸着して、固体電解コンデンサーを作製した。

このコンデンサーの容量とインピーダンスの周波数特性を測定した結果を第3表に示す。

第3表

	インピーダンス ( $\Omega$ )	容 量 ( $\mu F / cm^2$ )
実施例1	50	0.02
2	45	0.02
3	12	0.08
比較例1	200	0.009

(注) 周波数は100KHz

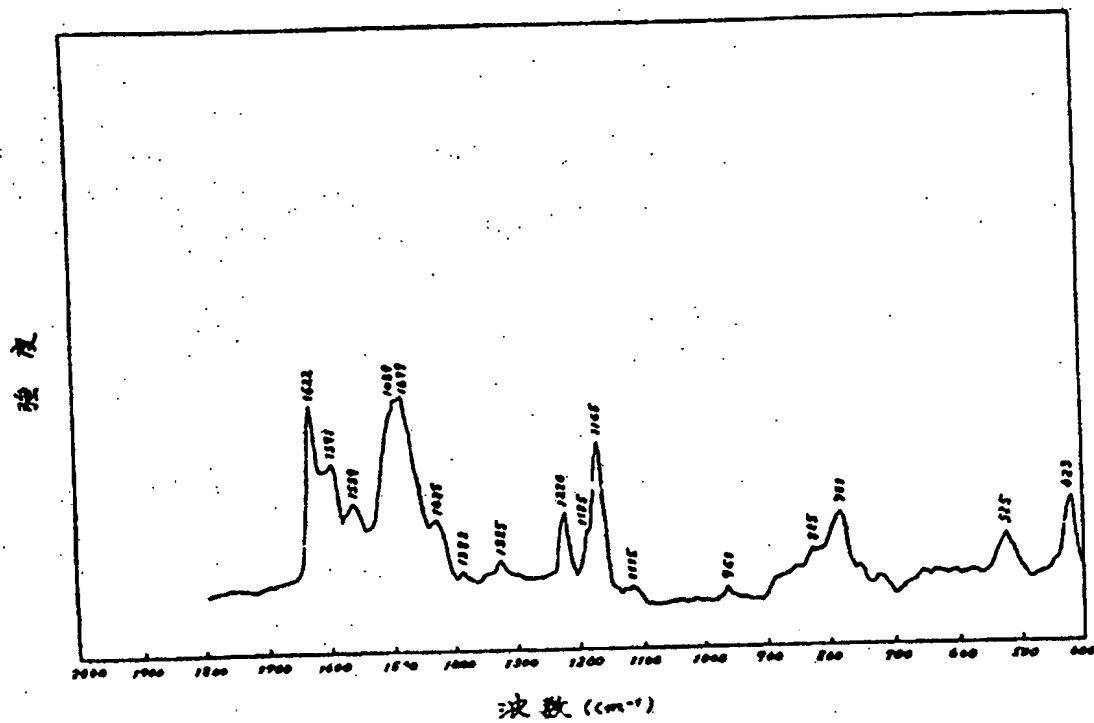
#### 比較例1

可溶性の重合体をキャストイングして得た溶剤不溶性のフィルムのKBr錠剤法によるFT-IRスペクトルである。

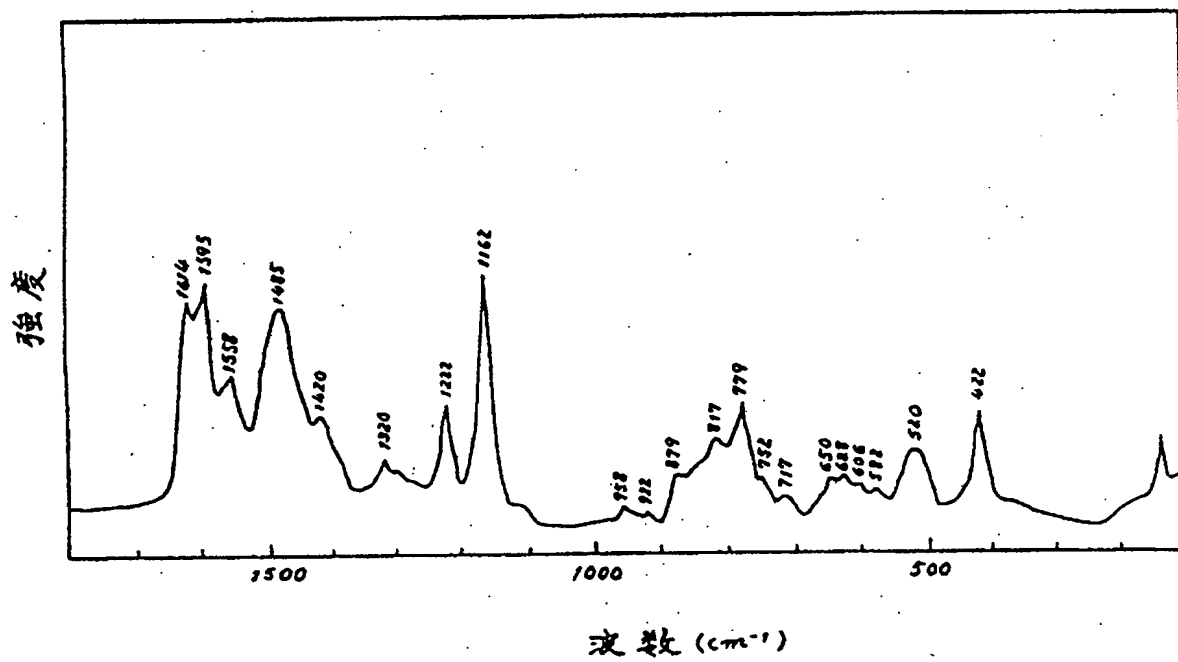
特許出願人 日東電工株式会社  
代理人 弁理士 牧野逸郎



第 1 図

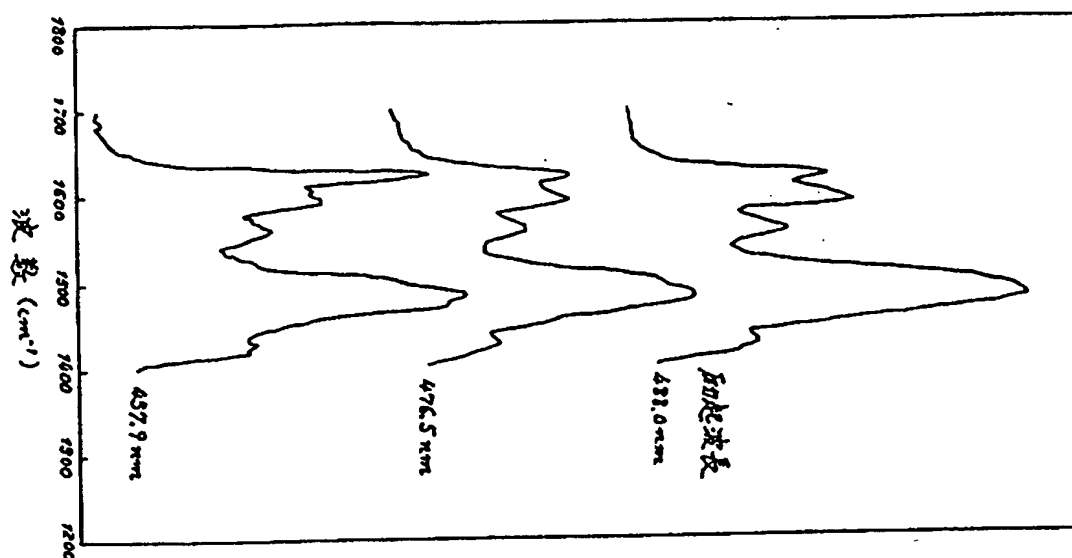


第 2 図



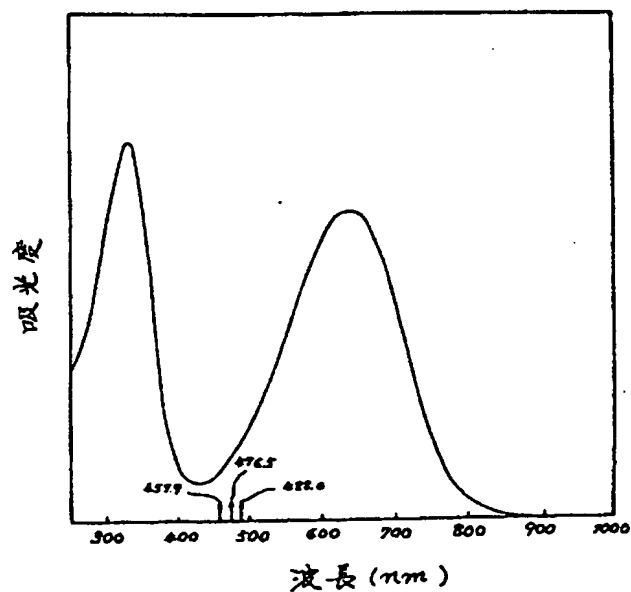


強度

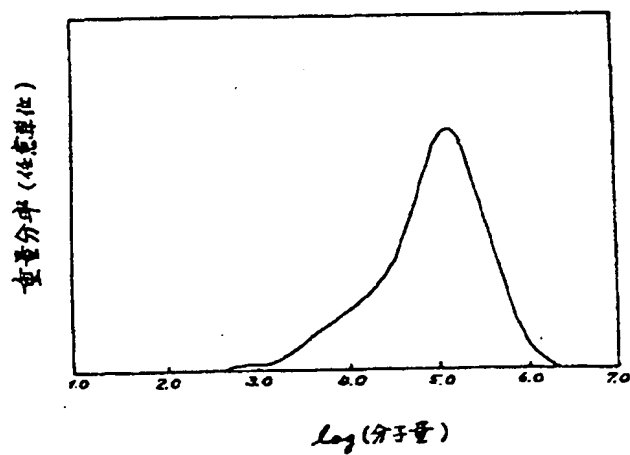


第3図

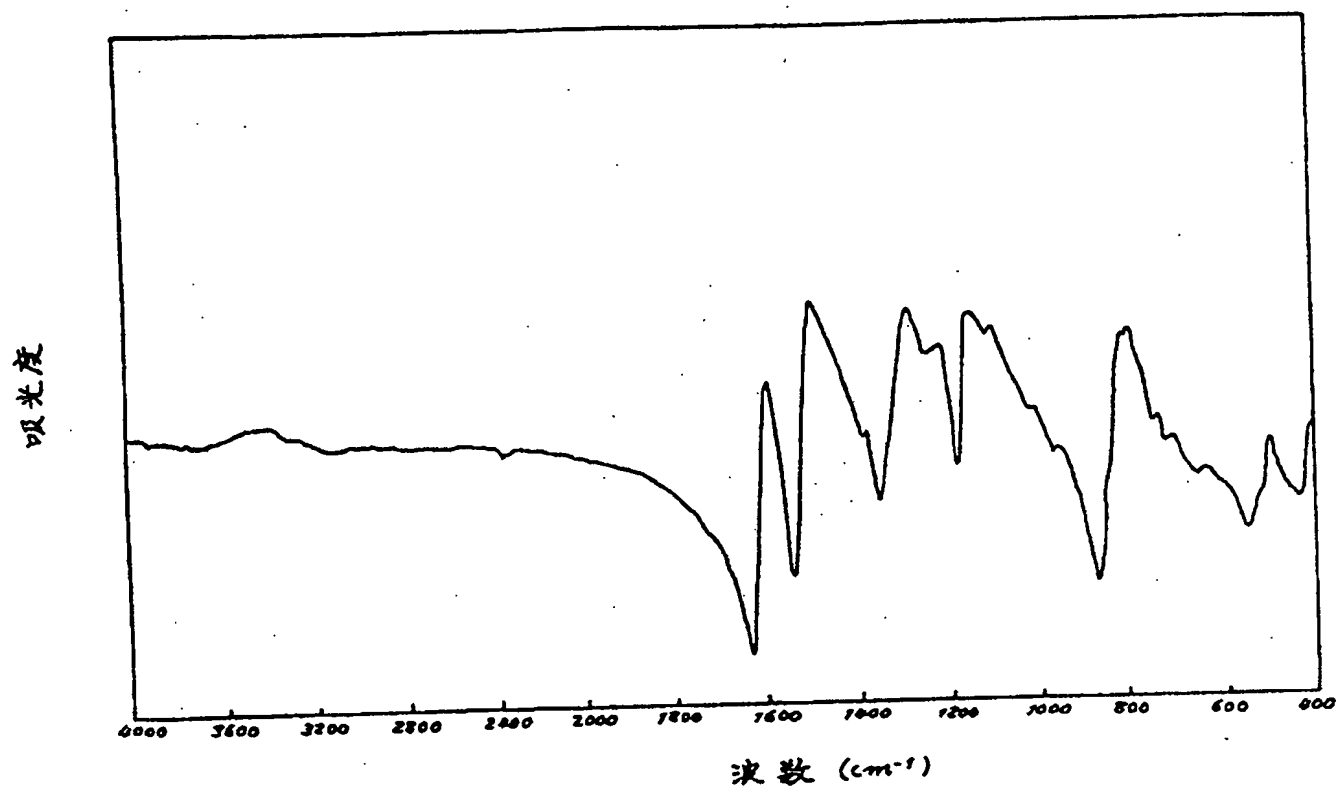
第4図



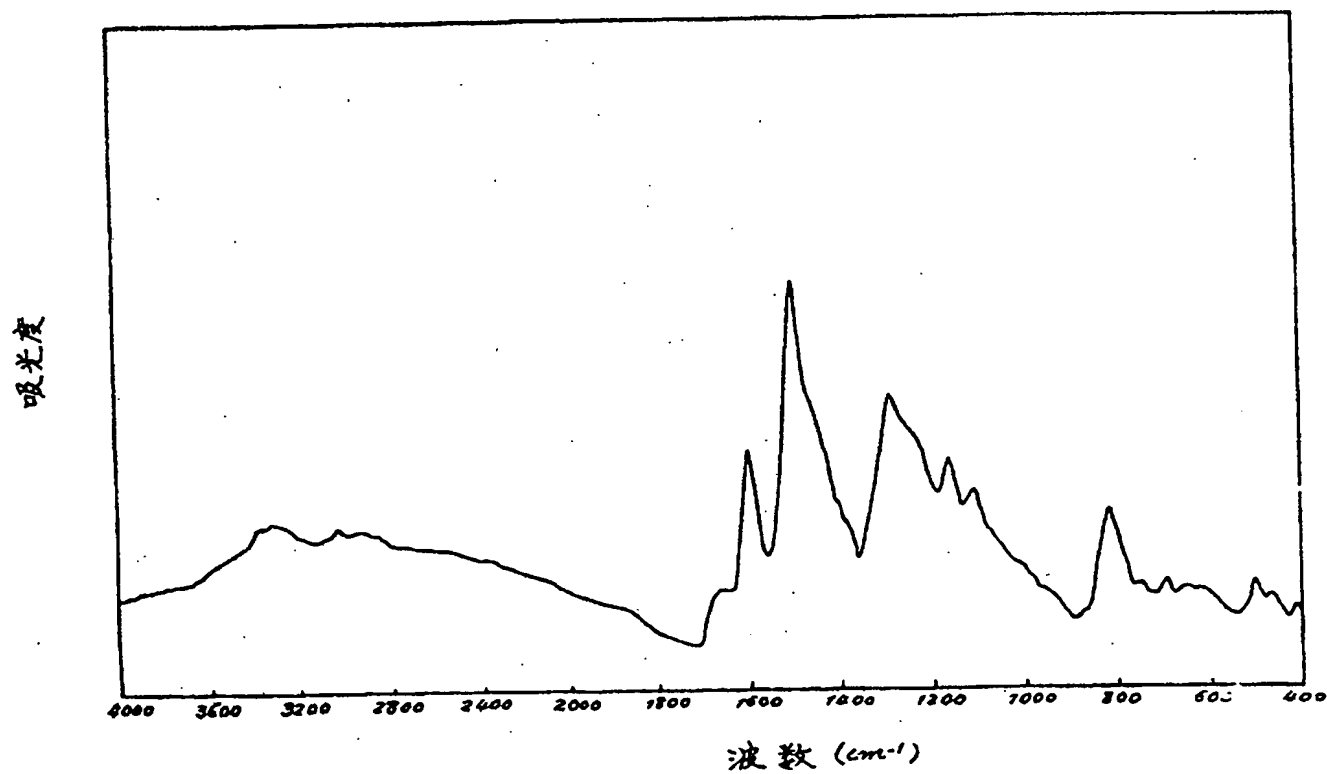
第5図



第 6 図



第 7 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**